

osp-14803
OA31131①
(wo 01/97957)(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.
B01D 71/06(11) 공개번호 특 2002-0001035
(43) 공개일자 2002년01월09일

(21) 출원번호 10-2000-0034948
(22) 출원일자 2000년06월23일
(71) 출원인 주식회사 엘지화학 노기호
서울특별시 영등포구 여의도동 20
(72) 발명자 이상영
대전광역시 유성구 도룡동 381-42엘지화학사택아파트5동 105호
안병인
대전광역시 유성구 도룡동 381-42엘지화학사택아파트9동 301호
박순용
대전광역시 유성구 도룡동 386-1엘지화학사택아파트3동 516호
경유진
서울특별시 구로구 개봉3동 361-5(14/2)
송헌식
대전광역시 유성구 도룡동 381-42엘지사택9동 502호
(74) 대리인 송병욱

심사청구 : 있음

(54) 다성분계 복합 분리막 및 그의 제조방법

요약

본 발명은 다성분계 복합 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 활성층과 지지층을 포함하는 복합 분리막에 있어서, 양쪽 외곽에 활성층(active layer)이 존재하고, 그 내부에는 지지층(support layer)이 존재하는 형태로 구성된 다성분계 복합 분리막을 제공한다.

본 발명에 의해 제조된 복합 분리막은 지지층 이외에 활성층에 기존의 치밀한 구조 형태는 물론 기공 조건에 따라 기공이 형성될 수 있으며 또한 그 기공 크기를 조절할 수가 있어서 기존의 복합 분리막에 비해 현저히 개선된 투과 특성을 보이게 된다. 또한, 개선된 투과 특성 이외에 복합 분리막의 외곽층에 존재하게 되는 활성층의 특성 발현 역시 가능하게 된다.

도표도

도1

색인어

다성분계 복합 분리막, 지지층, 활성층, 미세 기공막, 투과도, 고결정성 폴리프로필렌, 리튬 이온 2차 전지, 전지용 격리막, 계면 접착력

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1에 의해 제조된 복합 분리막의 표면에 대한 SEM 결과이며,
도 2는 비교예 1에 의해 제조된 일반적인 복합 분리막의 표면에 대한 SEM 결과이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

본 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용분야]

본 발명은 다성분계(multi-component) 복합 분리막(composite membrane) 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 지지층 이외에 활성층에 기존의 치밀한 구조 형태는 물론 가공 조건에 따라 기공이 형성될 수 있으며 또한 그 기공 크기를 조절할 수가 있어서 기존의 복합 분리막에 비해 현저히 개선된 투과 특성을 보이고, 복합 분리막의 외곽 층에 존재하게 되는 활성층의 특성 발현 역시 가능한 다성분계 복합 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

[종래 기술]

분리막은 다양한 분야에서 널리 이용되고 있는 것으로, 미세 여과막(microfiltration membrane), 한외 여과막(ultrafiltration membrane), 기체 분리막(gas separation membrane), 투과 증발막(pervaporation membrane), 역삼투 막(reverse osmosis membrane) 등 여러 가지 다양한 용도로 사용될 수 있다.

이하에서는 상기 미세 여과막 중에서 전지, 특히 리튬 이온 전지에서 격리막(separator), 특히 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌을 포함하는 폴리에틸렌을 주재료로 사용하는 리튬 이온 전지용 격리막을 중심으로 설명한다.

리튬 이온 전지용 격리막의 재료로 폴리에틸렌 중에서도 결정화도가 높은 고결정성 폴리프로필렌(high crystalline polypropylene: HCPP)을 사용할 경우 투과도의 큰 향상을 기대할 수 있다. 거의 모든 일반 범용 폴리프로필렌의 결정화도가 50 % 미만인 것에 비해 본 발명에서 사용한 고결정성 폴리프로필렌은 결정화도가 약 50 % 이상인 것을 말하며, 일반 범용 폴리프로필렌에 비해 입체 규칙성이 높고(high isotactic), 따라서 밀도, 용융 온도, 용융열 및 결정화 온도가 높은 특성을 보이며, 고강성, 고내열성, 고충격성, 내스크래치성, 높은 치수안정성 등 여러 가지 기계적 물성들이 우수하다.

일반적인 복합 분리막의 제조방법에는 표면 중합(interfacial polymerization), 표면 개질(modification of membranes), 도포법(dip coating) 등의 방법들이 있으며, 이 중에서도 도포법이 가장 널리 사용되며, 주로 미세 여과막 또는 한외 여과막과 같은 미세 기공막을 지지층으로 사용하고, 활성층으로 작용할 물질을 용액 상태로 도포하여 건조시켜 복합 분리막을 제조한다. 이러한 방법으로 제조된 복합 분리막은 일정 크기의 기공을 갖는 지지층 외에 기공을 거의 관찰할 수 없는 치밀한 구조의 활성층을 갖게 된다. 이 경우 활성층은 미세 여과막 및 한외 여과막과 유사한 크기의 기공을 갖지 못하게 되어 그 응용에 있어서 제막을 받게 되며, 지지층과 활성층 간의 계면 접착력이 약하여 쉽게 분리(delamination)되는 단점을 지니게 된다.

상기 기공이 존재하는 미세 기공막 위에 다른 성분의 고분자 물질을 도포하여 복합 분리막을 제조하는 방법은 미국 특허 제3,249,109호, 제4,388,189호, 및 제5,102,552호 등에 잘 개시되어 있다. 또한, 분리막의 표면 개질, 특히 친수성 부여를 위한 방법으로는 미국 특허 제4,346,142호, 제5,085,775호 및 제5,294,346호에 아크릴 산(acrylic acid)과 같은 친수성 모노머 및 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide)와 같은 고분자들을 코로나(corona) 처리 등의 방법을 함께 이용하여 그라프트 중합(graft polymerization)시키는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 경우 공정의 복잡성 및 실제 제조된 분리막의 투과 특성을 비롯한 여러 물성들이 만족스럽지 못해서 실제적으로는 거의 응용되지 못하고 있는 실정이다.

전지 분야에서의 응용은 일정 기공 크기를 갖는 일반 전지용 격리막 위에 고분자 전해질을 용액 상태로 코팅하며 리튬 이온 2차 전지용 격리막으로 사용한 예가 미국 특허 제5,716,421호 및 유럽 특허 제0933824A2호에 개시 있다. 그러나, 이러한 방법으로 분리막을 제조하게 되면 앞서 설명한 대로 분리막의 외곽에는 기공이 생성되지 않는 치밀한 구조가 되어 통기도와 같은 투과 특성이 전혀 나오지 않으며, 지지층과 활성층 간의 계면 접착력이 약한 단점을 지니게 된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 고려하여, 지지층 이외에 활성층에 기존의 치밀한 구조 형태는 물론 가공 조건에 따라 기공이 형성될 수 있으며, 그 기공 크기를 조절할 수 있어서 기존의 분리막에 비해 현저히 개선된 투과 특성 이외에 복합 분리막의 외곽층에 존재하게 되는 활성층의 특성 발현 역시 가능하게 되며, 또한 이온 빔 조사 공정을 추가시킬 경우 지지층과 활성층 사이의 계면 접착력을 더욱 향상시킬 수 있는 복합 분리막 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

[과제를 해결하기 위한 수단]

본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 활성층과 지지층을 포함하는 복합 분리막에 있어서, 양쪽 외곽에 활성층(active layer)이 존재하고, 그 내부에는 지지층(support layer)이 존재하는 형태로 구성된 다성분계 복합 분리막을 제공한다.

또한, 본 발명은 다성분계 복합 분리막의 제조 공정에 있어서, 상기 다성분계 복합 분리막의 제조 공정이

- 지지층으로 사용될 고분자를 알칼기에 투입하여 원판 필름을 제조하는 단계;
- 상기 제조된 원판 필름을 고분자 용융점 이하의 온도에서 어닐링 시키는 단계;
- 상기 어닐링시킨 원판 필름 한면 또는 양면에 반응성 가스 도움에 의한 이온 빔을 조사하는 단계;
- 상기 이온 빔이 조사된 원판 필름 양면에 활성층으로 사용될 고분자 용액을 도포시키는 단계;

- e) 상기 원판 필름 양면에 도포된 고분자 용액을 건조시키는 단계;
 - f) 상기 고분자 용액이 건조된 원판 필름을 상온 이하의 온도에서 저온 연신시키는 단계;
 - g) 상기 저온 연신된 필름을 고분자 용융점 이하의 온도에서 고온 연신시키는 단계; 및
 - h) 상기 고온 연신된 필름을 고분자 용융점 이하의 온도에서 장력이 부여된 상태로 열 고정시키는 단계
- 를 포함하는 다성분계 복합 분리막의 제조방법을 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명에서는 이와 같은 일정 크기의 기공을 갖는 미세 기공막 위에 활성 물질을 도포하여 제조하는 일반적인 복합 분리막 및 그의 제조방법과는 달리 기공을 전혀 갖지 않는 일반 필름 위에 활성 물질을 도포한 후 복합 분리막을 제조하는 새로운 개념의 복합 분리막 및 그의 제조방법을 제시하고자 한다.

본 발명에서는 연신을 이용하여 기공을 형성하는 일반적인 건식법(dry process)과 용매를 사용하는 상전이법(phase inversion)을 적절히 함께 사용하여 복합 분리막을 제조한다. 또한, 이온 빔 조사 공정을 추가시킬 경우 지지층과 계면층 사이의 계면 접착력을 더욱 향상시킬 수 있다.

일반적인 건식법은 고분자 결정 부분을 일정 방향으로 배향 (orientation)시킨 후 냉연신을 통해 상대적으로 약한 무정형 부분을 파열시켜 기공을 형성하는 방법으로, 결정 부분의 균일한 배향 및 정도에 따라 제조된 분리막의 특성이 결정된다.

한편, 상전이법은 고분자 용액을 만든 후, 온도 또는 비용매 (nonsolvent)등을 적절히 사용하여 고분자와 용매와의 상분리를 일으켜 기공을 형성하는 방법으로 상분리 조건에 따라 제조된 분리막의 특성이 결정된다.

이온 빔 조사 공정은 일종의 표면 개질 방법으로 진공 중에서 아르곤, 수소, 산소, 질소, 이산화탄소와 같은 기체들을 이온화하여 고분자 표면에 충돌시켜 표면을 활성화시킨 후, 또 다른 반응성 기체들을 그 표면 위에 끌려보내 고분자 표면과 반응을 일으켜 표면을 개질시키는 방법이다. 본 발명에서는 지지층으로 작용할 물질을 건식법 공정 중의 한 단계인 원판 필름(precursor film) 제조 공정으로 제조한 후, 활성층으로 작용할 고분자 용액을 그 원판필름 위에 도포한 후, 적절한 조건 하에서 상분리시킨 후, 다시 건식법 공정인 연신법을 이용하여 기공을 형성한다. 이때, 지지층과 활성층 사이의 계면 접착력을 보다 더 높이기 위하여 활성층으로 작용할 고분자 용액을 도포하기 전에 원판 필름에 이온 빔 조사를 하여 표면 개질을 먼저 시행 할 수 있다. 본 발명으로 제조된 복합 분리막의 경우, 지지층으로 작용할 물질 및 활성층으로 작용할 물질 모두 기공을 형성하게 된다. 이때, 지지층 및 활성층 각각의 기공 크기 및 분포는 서로 상이한 데, 이것은 지지층은 앞서 설명된 원판 필름 공정에 의해 결정 구조가 일정 방향으로 배향된 후 연신법에 의해 기공이 형성된 반면, 활성층은 상분리에 의해 고분자 박막이 형성된 후, 연신법에 의해 기공이 형성되는 제조 공정상 차이에 기인하기 때문이다. 이때, 상분리에 의해 형성된 고분자 박막은 상분리 조건에 따라 치밀한 구조, 미세 균열 혹은 미세 기공이 연신 전에 이미 형성될 수 있으며, 또한 그 기공 형성 정도가 조절될 수 있다.

본 발명에 의해 제조된 복합 분리막의 지지층은 일반적인 건식법 공정을 이용하여 제조된 분리막과 동일한 물성을 지니며, 활성층은 그 공정 조건에 따라 다양하게 변화된 크기의 기공을 갖게 된다. 또한, 연신법 공정 중 고온을 사용하는 고온 연신 및 열 고정 단계를 거치게 되는 데, 이러한 고온에서의 공정을 통해 지지층과 활성층 사이의 고분자 사슬의 상호 결합(inter-diffusion)이 증대되어 지지층과 활성층 사이의 계면 접착력이 증가되게 된다. 이러한 계면 접착력은 이온 빔 조사 공정을 거치게 될 경우 더욱 향상될 수 있다.

본 발명의 지지층으로 사용될 물질로는 크게 제약이 없으나, 일반적으로 고밀도폴리에틸렌(high density polyethylene), 저밀도폴리에틸렌(low density polyethylene), 선형저밀도폴리에틸렌(linear low density polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 고결정성 폴리프로필렌(high crystalline polypropylene), 폴리에틸렌-프로필렌 공중합체(polyethylene-propylene copolymer), 폴리에틸렌-부틸렌 공중합체(polyethylene-butylene copolymer), 폴리에틸렌-헥센 공중합체(polyethylene-hexene copolymer), 폴리에틸렌-옥텐 공중합체(polyethylene-octene copolymer), 폴리스티렌-부틸렌-스티렌 공중합체(polystyrene-butylene-styrene copolymer), 폴리스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(polystyrene-ethylene-butylene-styrene copolymer), 폴리스티렌 (polystyrene), 폴리페닐렌 옥사이드(polyphenylene oxide), 폴리술폰(polysulfone), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아미드(polyamide), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리실록산(polysiloxane), 폴리올레핀(polyolefin) 아이오노머(ionomer), 폴리메틸펜텐(polymethyl pentene), 하이드로제네이티드 올리고사이클로펜타디엔(hydrogenated oligocyclopentadiene: HOCp), 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 물질이 단독, 블렌드, 또는 적층(lamination) 형태로 사용되는 것이 바람직하다.

한편, 활성층으로 사용되는 고분자 용액 중의 고분자 물질은 복합 분리막의 최종 목적에 따라 선택되어지는데, 그 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴, 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌 공중합체(polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리프로필렌 옥사이드(polypropylene oxide), 폴리부틸렌 옥사이드(polybutylene oxide), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴

리아미드(polyamide), 폴리아크릴아미드(polyacrylamide), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(polytetraethylene glycol diacrylate), 폴리술폰(polysulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenylene oxide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에스테르(polyester), 폴리비닐리덴클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리실록산(polysiloxane), 폴리올레핀(polyolefin) 아이오노머(ionomer) 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 물질이 바람직하다.

활성층으로 사용되는 고분자 용액 중의 물질에 대한 용매로는 사용되는 고분자들에 따라 각각 다르지만, 일반적으로 1-메틸-2-피롤리돈(1-methyl-2-pyrrolidone: NMP), 아세톤(acetone), 에탄올(ethanol), *n*-프로판올(*n*-propanol), *n*-부탄올(*n*-butanol), *n*-헥산(*n*-hexane), 사이클로헥산올(cyclohexanol), 아세트산(acetic acid), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 디에틸에테르(diethyl ether), 디메틸포름아미드(dimethyl formamide: DMF), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide: DMAc), 다이옥산(dioxane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran: THF), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide: DMSO), 시클로헥산(cyclohexane), 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 크실렌(xylene), 물(water) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것이 바람직하다.

활성층으로 존재할 고분자 용액의 도포 및 건조 조건은 다음과 같다. 즉, 고분자 용액의 도포를 종래의 분리막이 아닌 기공이 관찰되지 않은 일반 필름 표면 위에 딥 코팅(dip-coating) 방식으로 도포하며, 이때, 고분자 용액은 농도가 0.1 중량% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 필름에 도포된 고분자 용액의 건조가 상대습도 1 내지 100 %에서 이루어지는 것이 바람직하며, 용매들의 포화 증기압 이하에서 건조, 산소, 이산화탄소, 공기 등을 포함하는 가스들 중에서 선택된 가스로 둘러싸인 분위기 하에서 건조하는 것이 바람직하다. 이때, 고분자 용액의 도포 및 건조 후 두께가 0.1 내지 20 μm 인 활성층을 형성하는 것이 바람직하다.

이온 빔 조사 조건은 10^{-1} 내지 10^{-6} torr 정도의 진공을 사용하며, 전자, 수소, 헬륨, 산소, 질소, 이산화탄소, 공기, 불소, 네온, 아르곤, 크립톤, N_2O 및 이들의 혼합물들을 여기시켜 0.1 내지 10^6 keV 정도의 에너지를 갖게 한 후 원판 필름 표면에 조사시킨다. 이때, 이온 입자의 조사량은 10^6 내지 10^{10} ions/cm²가 바람직하다. 또한, 반응성 기체로는 헬륨, 수소, 산소, 질소, 암모니아, 일산화 탄소, 이산화 탄소, 사불화 탄소, 메탄, N_2O 및 이들의 혼합물들을 포함하는 것이 바람직하며, 주입량은 약 0.5 내지 20 ml/분 정도가 바람직하다.

본 발명의 다성분계 복합 분리막의 제조방법은 다음의 단계를 포함한다.

a) 지지층 원판 필름의 제조 : 지지층으로 사용될 고분자를 T-다이(T-die) 또는 원형 관 다이(tubular die)가 부착된 압출기(extruder)로 압출하여 원판 필름을 제조한다.

b) 어닐링(annealing) : 상기 제조된 원판 필름의 결정화도 및 탄성 복원율을 높이기 위하여 건조 오븐에서 고분자 용융점 이하의 온도에서 어닐링시킨다.

c) 반응성 가스 도움에 의한 이온 빔 조사 : 고진공으로 유지된 진공조 내에 원판 필름을 투입한 후, 이온 총(gun)에 이온 생성 가스를 주입하여 에너지를 가진 입자를 생성시킨 후 이온 빔 전류를 변화시키면서 에너지를 가진 입자를 원판 필름 표면의 한쪽 면 또는 양쪽 면 모두에 조사한다. 이때, 이온 총에 연결된 전원 장치를 조절하여 에너지를 가진 입자의 에너지가 0.1 내지 10^6 keV가 되게 한다. 이온 빔 조사와 동시에 원판 필름 주위에 반응성 가스 주입량을 0.5 내지 20 ml/분으로 변화시키면서 반응성 가스 주입기에 의해 반응성 가스를 주입하여 표면 개질을 시킨다. 이러한 표면 개질 단계는 어닐링 전 혹은 후 모두 적용될 수 있으며, 최종 복합 분리막 물성에 따라 시행 여부를 판단한다.

d) 활성층 고분자 용액의 도포 : 활성층으로 사용될 고분자를 적당한 용매를 사용하여 용액 상태로 제조한 후, 앞서 제조한 원판 필름 위에 도포한다. 도포된 원판 필름은 어닐링 전 혹은 후 모두 적용될 수 있다. 또한, 최종 복합 분리막 물성에 따라 도포 공정에 앞서 반응성 가스 도움에 의한 이온 빔 조사 공정을 선행할 수 있다. 고분자 용액의 농도 및 도포 조건은 사용 물질 및 최종 용도에 따라 다양하게 변화될 수 있다.

e) 상전이법에 의한 활성층 고분자 박막의 형성 : 원판필름 위에 도포가 끝난 후, 적절한 건조 조건에서 용매를 증발시킨다. 이때, 건조 조건에 따라 활성층 고분자 박막의 구조가 결정된다.

f) 저온 연신 : 어닐링한 필름을 롤(roll) 또는 기타 다른 연신기를 이용하여 상온 이하의 온도에서 1 축으로 연신시켜 미세 균열을 생성시킨다.

g) 고온 연신 : 롤(roll) 또는 기타 다른 연신기를 이용하여 지지층 및 활성층 고분자의 용융점 이하의 온도에서 앞서 이온 빔 조사 및 저온 연신 등에 의해 제조된 미세 균열을 1 축 또는 2 축 연신시켜 원하는 크기를 지닌 미세 기공을 형성하며, 또한 이러한 고온 연신을 통해 막의 기계적 물성을 부여한다.

h) 열 고정 : 상기 고온 연신이 끝난 후, 지지층 및 활성층 고분자의 용융점 이하의 온도에서 장력을 받은 상태 그대로 일정 시간 열 고정시킨다.

상기 단계들은 최적의 물성을 갖는 복합 분리막의 제조 공정에 대하여 설명한 것이며, 원하는 최종 물성에 따라서 일부 단계를 생략하거나 추가 공정을 부가할 수 있으며, 각 단계들 중의 일부는 순서도 변경될 수 있다.

이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

이하의 실시예 및 비교예를 통하여 제조되는 미세 기공막을 하기 항목에 따라서 평가하였다.

- a) 두께; *
- b) 통기도 (air permeability): JIS P8117;
- c) 기공 크기 (pore size): SEM, TEM;
- d) 계면 접착력: JIS Z 0237; 및
- e) 전해액 함침속도: 사용 전해액

(에틸렌 카보네이트 : 디메틸 카보네이트 = EC : DMC = 4 : 6)

[실시예1]: 고결정성 폴리프로필렌/카이나461(Kynar461) 복합 분리막

지지층으로는 고결정성 폴리프로필렌을, 활성층으로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 사용하여 원판 필름을 제조하고, 이 원판 필름을 건식법으로 연신하여 복합 분리막을 제조하였다.

(원판 필름 제조)

지지층 성분으로 용융 지수(melt index) 0.50 g/10 분, 밀도 0.91 g/cc, DSC로 측정된 용융 온도 166.5 °C, 결정화 온도 134.5 °C, 결정화도 57 %, ^1C NMR로 측정된 아이소택티시티 98 %, 크실렌으로 녹인 후 측정된 아탁틱 분율 약 2 %인 고결정성 폴리프로필렌을 사용하였으며, 고결정성 폴리프로필렌 원판 필름(precursor film)은 T-디아가 부착된 일축 압출기(single screw extruder) 및 권취 장치(take-up device)를 이용하여 제조하였다. 이때의 압출 온도는 220 °C, 권취 장치의 냉각 롤(roll) 온도는 80 °C, 권취 속도는 20 m/분이었으며, 권취비는 60이었다.

(어닐링)

상기에서 제조된 원판 필름을 건조 오븐에서 150 °C의 온도로 1 시간 동안 어닐링하였다.

(도포)

어닐링 후, 아세톤을 용매로 하여 낮은 결정화도를 갖는 미국 엘프 아토크 노스아메리카(Elf Atochem North America)사의 카이나461(Kynar461)을 녹인 용액을 어닐링이 끝난 지지층 원판 필름 위에 일반적인 딥 코팅(Dip Coating) 방식으로 양면에 도포시켰다. 이때 도포는 대기중에서 약 60 % 정도의 상대 습도를 유지하는 조건에서 행하였으며 동일한 습도 조건에서 아세톤을 증발시켰다. 도포된 카이나461(Kynar461) 두께는 약 3 μm 정도였다.

(저온 연신)

도포가 끝난 후, 필름을 상온에서 초기 길이에 대하여 50 %의 연신 배율로 1 축 연신시켰다.

(고온 연신)

저온 연신 후, 필름을 140 °C의 온도에서 100 %의 연신 배율로 고온 1 축 연신시켰다.

(열 고정)

고온 연신 후, 140 °C의 온도에서 장력을 받은 상태로 10 분간 열 고정을 시킨 후 냉각하여 복합 분리막을 제조하였다.

제조된 복합 분리막의 여러 가지 물성들을 하기 표 1에 나타내었다.

하기 표 1을 살펴보면, 비교예와 같은 일반적인 방식인 분리막 위에 카이나461(Kynar461)을 도포한 경우, 활성층인 카이나461(Kynar461)에는 미세 기공이 관찰되지 않는 반면, 실시예 1의 경우 지지층 이외에 활성층 역시 미세 기공이 형성되었음을 볼 수 있었으며(도 1 및 도 2 참조), 이로 인해 통기도가 현저히 개선되었음을 알 수 있다. 또한, 지지층과 활성층 사이의 계면 접착력이 개선되었음을 알 수 있다. 이와 같은 morphology 변화 및 계면 접착력 향상 때문에 추정되는 이유에 의해 전해액 함침속도 역시 매우 빨라졌음을 알 수 있다.

[실시예 2]: 이온 빔 조사 공정을 포함한 고결정성 폴리프로필렌/카이나461(Kynar461) 복합 분리막

카이나461(Kynar461) 용액을 도포하기 전 원판 필름에 이온 빔을 조사한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합 분리막을 제조하였다. 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 원판 필름을 10^{-6} 내지 10^{-4} torr로 유지시킨 진공조에 투입한 후, 아르곤 입자(Ar)를 이온 총(ion gun)을 이용하여 원판 필름의 양면에 조사하면서 동시에 필름 주위에 반응성 가스(산소)의 주입량을 4 ml/분으로 하여 반응성 가스 주입기에 의해 주입하여 표면 처리를 하였다. 이때, 이온 빔의 에너지는 0.5 keV, 이온 조사량은 10^{16} ions/cm²이었다. 이온 빔 조사 공정이 끝난 후, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합 분리막을 제조하였다. 제조된 복합 분리막의 여러 가지 물성들을 하기 표 1에 나타내었다.

하기 표 1을 살펴보면, 이온 빔 조사 공정이 포함되지 않은 실시예 1과 마찬가지로 지지층 및 활성층 모두 기공이 형성되었음을 관찰할 수 있으며, 특히 지지층과 활성층 사이의 계면 접착력이 크게 개선되고, 전해액 함침속도 역시 크게 개선되었음을 알 수 있다.

[실시예3]: 고밀도 폴리에틸렌/ 카이나461(Kynar461) 복합막

지지층으로 고결정성 폴리프로필렌 대신 고밀도 폴리에틸렌을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합 분리막을 제조하였다. 사용된 고밀도 폴리에틸렌은 용융 지수 0.3 g/10 분, 밀도 0.964 g/cc이었다. 원판 필름은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 이때의 압출 온도는 200 °C, 권취 장치의 냉각 롤(roll) 온도는 80 °C, 권취 속도는 30 m/분, 권취비는 80이었다. 제

조된 원판 필름을 건조 오븐에서 125 °C에서 1 시간 동안 어닐링시켰다. 어닐링 후 실시예 1과 동일한 방법으로 카이날461(Kynar461) 용액을 원판 필름 위에 양면에 도포시켰다. 도포가 끝난 후, 상온에서 초기 길이에 대해 50 %의 연신 배율로 1 축 연신시켰으며, 이 후 계속해서 120 °C에서 50 %의 연신 배율로 고온 1 축 연신시켰다. 고온 연신 후 120 °C에서 장력을 받은 상태로 10 분간 열 고정을 시킨 후 냉각하여 복합 분리막을 제조하였다. 제조된 복합 분리막의 여러 가지 물성들을 하기 표 1에 나타내었다.

하기 표 1을 살펴보면, 실시예 1과 유사하게 지지층 및 활성층 모두 기공이 형성되었음을 알 수 있으며, 지지층과 활성층 사이의 계면 접착력 및 전해액 함침속도 역시 개선되었음을 알 수 있다.

[비교예 1]: 셀가드2400(Celgard2400)/카이날461(Kynar461)로 구성된 복합 분리막

상기 실시예 1, 2, 및 3과는 달리 일반적인 방법인 미세 기공막 위에 활성층을 도포하였다.

지지층인 미세 기공막으로는 폴리프로필렌 단독으로 제조된 제품인 미국 셀라니즈(Celanese)사의 셀가드2400(Celgard2400)을 사용하였으며, 활성층은 상기 실시예 1, 2, 및 3과 동일하게 카이날461(Kynar461)을 사용하여 카이날461(Kynar461) 용액을 제조한 후, 기공을 갖고 있는 셀가드2400(Celgard2400) 위에 카이날461(Kynar461) 용액을 도포하여 복합 분리막을 제조하였다.

도 1 및 도 2를 참조하면, 비교예 1에서 제조된 복합 분리막은 활성층에 기공이 전혀 없는 반면, 본 발명의 방법(실시예 1)에 따라 제조된 복합 분리막은 활성층에 기공이 형성되어 있음을 알 수 있다.

제조된 복합 분리막의 여러 가지 물성들을 하기 표 1에 나타내었다. 하기 표 1을 살펴보면, 셀가드2400(Celgard2400)/카이날461(Kynar461)로 구성된 복합 분리막의 통기도는 상기 실시예 1, 2, 및 3과는 달리 거의 측정을 할 수 없을 정도로 매우 불량한 투과도를 보였으며, 계면 접착력 및 전해액 함침속도 모두 상대적으로 열등한 것을 알 수 있다.

[표 1]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
두께 (μm)	20	20	20	20
공경 (μm)	지지층	0.3 x 0.1	0.3 x 0.1	0.4 x 0.1
	활성층	0.8 x 0.3	0.8 x 0.3	0.6 x 0.3
통기도 (sec/100cc)	560	565	620	측정 불가
계면 접착력 (g)	180	250	240	85
전해액함침속도(sec)	10	8	9	45

발명의 효과

기존의 일반적인 방법으로 제조된 복합 분리막의 경우 통기도가 거의 측정될 수 없을 정도의 불량한 투과 특성을 보이는 반면, 본 발명에 의해 제조된 복합 분리막은 통기도가 560 내지 620 sec/ 100cc를 나타냄으로써, 지지층 이외에 활성층에 기존의 치밀한 구조 형태는 물론 기공 조건에 따라 기공이 형성될 수 있으며 또한 그 기공 크기를 조절할 수가 있어서 기존의 복합 분리막에 비해서 현저히 개선된 투과 특성을 보이게 된다. 또한, 개선된 투과 특성 이외에 복합 분리막의 외곽 층에 존재하게 되는 활성층의 특성 발현 역시 가능하게 된다. 즉, 본 발명에 의해 제조된 복합 분리막의 지지층은 일반적인 건식법 공정을 이용하여 제조된 분리막과 동일한 물성을 지니며, 활성층은 그 공정 조건에 따라 다양하게 변화된 크기의 기공을 갖게 된다.

또한, 기존의 일반적인 방법으로 제조된 복합 분리막의 경우 85 g의 계면 접착력을 나타내는 반면에, 본 발명에 의해 제조된 복합 분리막의 경우 180 내지 250 g의 계면 접착력을 나타내게 된다. 즉, 연신법 공정 중 고온을 사용하는 고온 연신 및 열 고정 단계를 거치게 되는 데, 이러한 고온에서의 공정을 통해 지지층과 활성층 사이의 고분자 사슬의 상호 결합이 증대되어 지지층과 활성층 사이의 계면 접착력이 증가되게 된다. 이러한 계면 접착력은 이온 빔 조사 공정을 거치게 될 경우 더욱 향상될 수 있다.

또한, 이러한 복합 분리막의 물물로지(morphology) 및 계면 접착력 향상 등으로 추정되는 원인에 의해 전해액 함침속도 역시 크게 개선될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

활성층과 지지층을 포함하는 복합 분리막에 있어서, 양쪽 외곽에 활성층(active layer)이 존재하고, 그 내부에는 지지층(support layer)이 존재하는 형태로 구성된 다성분계 복합 분리막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 지지층의 성분이 고밀도폴리에틸렌(high density polyethylene), 저밀도폴리에틸렌(low density polyethylene), 선형저밀도폴리에틸렌(linear low density polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 고결정성 폴리프로필렌(high crystalline polypropylene), 폴리에틸렌-프로필렌 공중합체(polyethylene-propylene copolymer), 폴리에틸렌-부틸렌 공중합체(polyethylene-butylene copolymer),

폴리에틸렌-헥센 공중합체(polyethylene-hexene copolymer), 폴리에틸렌-옥텐 공중합체(polyethylene-octene copolymer), 폴리스티렌-부틸렌-스티렌 공중합체(polystyrene-butylene-styrene copolymer), 폴리스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(polystyrene-ethylene-butylene-styrene copolymer), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenylene oxide), 폴리술폰(polysulfone), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아미드(polyamide), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리비닐리덴클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리실록산(polysiloxane), 폴리올레핀(polyolefin) 아이오노머(ionomer), 폴리메틸펜텐(polyethyl pentene), 하이드로제네이티드 올리고사이클로펜타디엔(hydrogenated oligocyclopentadiene: HOCF), 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 고분자들인 다성분계 복합 분리막.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 고결정성 폴리프로필렌은 밀도가 0.905 g/cc 이상이며, 용융 온도 164 °C 이상, 결정화 온도 125 °C 이상, 결정화도 50 % 이상, 아이소택티시티 96 % 이상, 및 아탁틱 분율 5 % 미만으로 이루어진 물성 군에서 선택된 1 종 이상의 물성을 만족하는 고결정성 폴리프로필렌인 다성분계 복합 분리막.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 지지층의 기공 크기가 0.001 내지 10 μm 인 다성분계 복합 분리막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 지지층의 두께가 1 내지 50 μm 인 다성분계 복합 분리막.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 활성층의 성분이 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴, 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌 공중합체(polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리프로필렌 옥사이드(polypropylene oxide), 폴리부틸렌 옥사이드(polybutylene oxide), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리아미드(polyamide), 폴리아크릴아미드(polyacrylamide), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(polytetraethylene glycol diacrylate), 폴리술폰(polysulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenylene oxide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에스테르(polyester), 폴리비닐리덴클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리실록산(polysiloxane), 폴리올레핀(polyolefin) 아이오노머(ionomer), 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 고분자들인 다성분계 복합 분리막.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 활성층의 성분은 1-메틸-2-피롤리돈(1-methyl-2pyrrolidone: NMP), 아세톤(acetone), 에탄올(ethanol), *n*-프로판올(*n*-propanol), *n*-부탄올(*n*-butanol), *n*-헥산(*n*-hexane), 사이클로헥산올(cyclohexanol), 아세트산(acetic acid), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 디에틸에테르(diethyl ether), 디메틸포름아미드(dimethyl formamide: DMF), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide: DMAc), 다이옥산(dioxane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran: THF), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide: DMSO), 사이클로헥산(cyclohexane), 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 크실렌(xylene), 물(water), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 용매들인 다성분계 복합 분리막.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 활성층의 기공 크기가 10 μm 이하인 다성분계 복합 분리막.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 활성층의 두께가 0.1 내지 20 μm 인 다성분계 복합 분리막.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 복합 분리막의 투기도가 7,000 초/100 cc 이하인 다성분계 복합 분리막.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 복합 분리막의 전해액 (에틸렌 카보네이트/디메틸 카보네이트 = 4/6)에 대한 함침속도가 30초 이하인 다성분계 복합 분리막.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 활성층은 2 층 이상, 상기 지지층은 1 층 이상 존재 하에 전체적으로 적어도 3 층 이상의 다층 구조를 갖는 다성분계 복합 분리막.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 지지층이 상기 제 2 항의 고분자 성분들의 블렌드나 적층(laminate) 형태로 구성되는 다성분계 복합 분리막.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 다성분계 복합 분리막이 수처리막, 혈액 투석막, 효소 정제막, 약 전달 패취(patch for drug delivery), 기체 분리막, 투과 증발막, 역삼투막, 및 전기 분해막으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 용도로 사용되는 다성분계 복합 분리막.

청구항 15

상기 제 1 항 기재의 다성분계 복합 분리막을 포함하는 전지 격리막.

청구항 16

상기 제 1 항 기재의 다성분계 복합 분리막을 격리막으로 사용하는 리튬 이온 2차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 2차 전지.

청구항 17

다성분계 복합 분리막의 제조 공정에 있어서, 상기 다성분계 복합 분리막의 제조 공정이

- a) 지지층으로 사용될 고분자를 압출기에 투입하여 원판 필름을 제조하는 단계;
 - b) 상기 제조된 원판 필름을 고분자 용융점 이하의 온도에서 어닐링시키는 단계;
 - c) 상기 어닐링시킨 원판 필름 한면 또는 양면에 반응성 가스 도움에 의한 미온 빔을 조사하는 단계;
 - d) 상기 미온 빔이 조사된 원판 필름 양면에 활성층으로 사용될 고분자 용액을 도포시키는 단계;
 - e) 상기 원판 필름 양면에 도포된 고분자 용액을 건조시키는 단계;
 - f) 상기 고분자 용액이 건조된 원판 필름을 상온 이하의 온도에서 저온 연신시키는 단계;
 - g) 상기 저온 연신된 필름을 고분자 용융점 이하의 온도에서 고온 연신시키는 단계; 및
 - h) 상기 고온 연신된 필름을 고분자 용융점 이하의 온도에서 장력이 부여된 상태로 열 고정시키는 단계
- 를 포함하는 다성분계 복합 분리막의 제조방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 d) 단계의 고분자 용액이 딥 코팅(Dip-coating) 방식으로 원판 필름 양면에 도포되는 다성분계 복합 분리막의 제조방법.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 d) 단계의 고분자 용액의 농도가 0.01 중량% 이상인 다성분계 복합 분리막의 제조방법.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

상기 e) 단계의 원판 필름 양면에 도포된 고분자 용액의 건조가 상대습도 1 내지 100 %에서 이루어지는 다성분계 복합 분리막의 제조방법.

청구항 21

제 17 항에 있어서,

상기 e) 단계의 원판 필름 양면에 도포된 고분자 용액의 건조가 용매들의 포화 증기압 이하에서 이루어지는 다성분계 복합 분리막의 제조방법.

청구항 22

제 17 항에 있어서,

상기 e) 단계의 원판 필름 양면에 도포된 고분자 용액의 건조가 질소, 산소, 이산화탄소, 및 공기로 이루어진 군으로부터 선택되는 가스로 둘러싸인 분위기 하에서 이루어지는 다성분계 복합 분리막의 제조방법.

청구항 23

제 17 항에 있어서,

상기 d) 및 e) 단계의 고분자 용액의 도포 및 건조를 통하여 두께 0.1 내지 20 μm 의 활성층이 형성되는 다성분계 복합 분리막의 제조방법.

청구항 24

제 17 항에 있어서,

상기 c) 단계의 반응성 가스 도움에 의한 이온 빔 조사가 10^{-1} 내지 10^{-6} torr의 진공 조건하에서 이루어지는 다성분계 복합 분리막의 제조방법.

청구항 25

제 17 항에 있어서,

상기 c) 단계의 반응성 가스 도움에 의한 이온 빔 조사가 전자, 수소, 헬륨, 산소, 질소, 이산화탄소, 공기, 불소, 네온, 아르곤, 크립톤, N_2O 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 가스를 머 기시켜, 0.01 내지 10^6 keV의 에너지를 갖게 한 후 원판 필름 표면에 이루어지는 다성분계 복합 분리막의 제조방법.

청구항 26

제 17 항에 있어서,

상기 c) 단계의 반응성 가스 도움에 의한 이온 빔 조사가 이온 입자의 조사량 10^{-5} 내지 10^{-30} ions/cm²의 범위에서 이루어지는 다성분계 복합 분리막의 제조방법.

청구항 27

제 17 항에 있어서,

상기 c) 단계의 반응성 가스 도움에 의한 이온 빔 조사가 반응성 기체로 헬륨, 수소, 산소, 질소, 암모니아, 일산화 탄소, 이산화 탄소, 사불화 탄소, 메탄, N_2O 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 기체를 포함하는 조건하에서 이루어지는 다성분계 복합 분리막의 제조방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

상기 반응성 기체의 주입량이 0.5 내지 20 ml/분인 다성분계 복합 분리막의 제조방법.

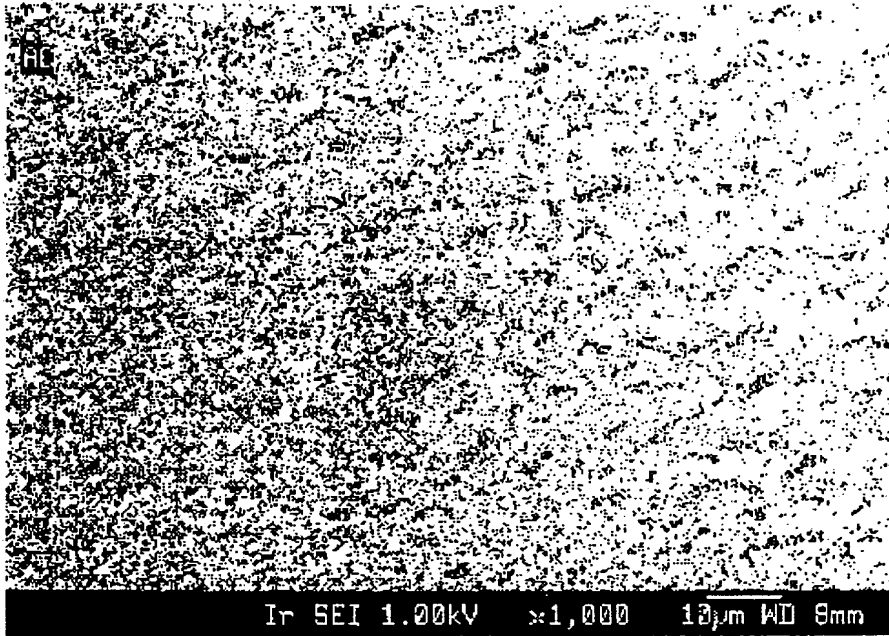
청구항 29

제 17 항에 있어서,

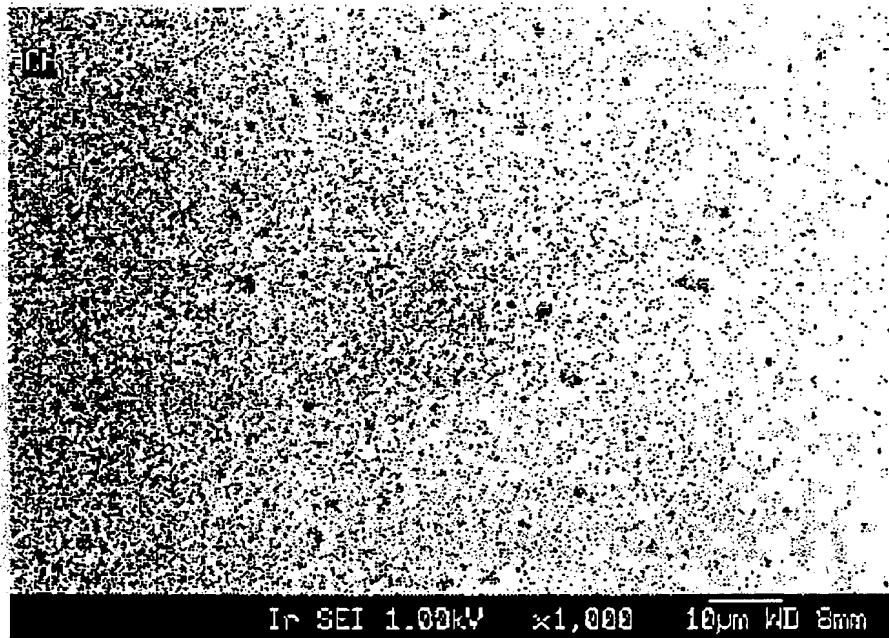
상기 다성분계 복합 분리막의 제조 공정들 중 적어도 하나 이상의 공정들이 순서에 관계없이 선택적으로 조합되는 다성분계 복합 분리막의 제조방법.

도면

SEI1



SEI2



BEST AVAILABLE COPY